

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-256069
(P2002-256069A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 64/18

識別記号

F I
C 0 8 G 64/18

データベース*(参考)
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-393399(P2001-393399)
(22) 出願日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)
(31) 優先権主張番号 特願2000-394482(P2000-394482)
(32) 優先日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96
(72) 発明者 田中 秀穂
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内
(72) 発明者 国村 勝
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内
(72) 発明者 柏木 公一
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状ポリエーテルカーボネートジオール

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、低粘度で（取扱いが容易で）、かつガラス転移温度の低い（柔軟性や低温特性を満足できる樹脂が得られる）液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、構造単位（a）と構造単位（b）及び／又は（c）とを含んでなるポリエーテルジオール（但し、構造単位（b）の平均モル数（n）及び構造単位（c）の平均モル数（m）が、アルキレン基（a）1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。）と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールによって達成される。

- (a) $-(CH_2)_6O-$
(b) $-(CH_2)_2O-$
(c) $-CH_2CH(CH_3)O-$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造単位 (a) と下記構造単位 (b) 及び/又は (c) とを含んでなるポリエーテルジオール (但し、構造単位 (b) の平均モル数 (n) 及び構造単位 (c) の平均モル数 (m) が、構造単位 (a) 1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。) と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール。

(a) $-(CH_2)_6O-$

(b) $-(CH_2)_2O-$

(c) $-CH_2CH(CH_3)O-$

【請求項2】 ポリエーテルジオールが、1, 6-ヘキサジオールにエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、請求項1記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項3】 ポリエーテルジオールの数平均分子量が150~450である、請求項1又2記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項4】 数平均分子量が500~5000である、請求項1~3のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項5】 前記構造単位 (a) と前記構造単位 (b) とを含んでなるポリエーテルジオール (但し、構造単位 (b) の平均モル数 (n) が、構造単位 (a) 1モルに対して $1 < n \leq 5$ を満たす数値である。) と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項6】 ポリエーテルジオールの数平均分子量が150~450である、請求項5記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項7】 数平均分子量が500~5000である、請求項5又は6記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は液状ポリエーテルカーボネートジオールに関する。液状ポリエーテルカーボネートジオールは、ポリウレタン、ポリエステル等の原料の他、高分子改質剤、高分子可塑剤などとして使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 ポリウレタン、ポリエステル等の樹脂の原料に使用されるポリオールとしては、従来、ポリエーテルジオールやポリエステルジオールが主体であったが、耐熱性、耐加水分解性、耐候性などに優れた樹脂が得られることから、ポリカーボネートジオールが注目されてきている。しかし、反面、ポリカーボネート系の樹脂は剛性が高く伸びが小さいため、従来の樹脂 (特にポ

リエーテル系) に比べて柔軟性に欠けることが指摘されていた。また、ガラス転移温度が高く、低温特性に劣ることも問題であった。このため、前記ポリオールとして、エーテル基を分子内に挿入したポリカーボネートジオール (即ち、ポリエーテルカーボネートジオール) が問題解決に当たって提案されている。

【0003】 これらポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分としては、例えば、ポリカーボネート連鎖を主体とするジオール (特に1, 6-ヘキサジオールポリカーボネートグリコール) とエチレンオキシド構造単位を含む混合ジオールであるか、或いは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキシド構造単位を主成分として有するブロック共重合体であるかいずれかの高分子ジオール (特開昭59-66577号公報) や、

【0004】 1, 6-ヘキサジオールをエーテル化して得られるポリエーテルジオール (特開昭63-305127号公報)、ポリエーテルポリオール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等) と多価アルコール (エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等) の混合物 (特開平2-255822号公報) などが使用されている。

【0005】 しかし、前記のようなポリエーテルジオールを使用したポリエーテルカーボネートジオールは、室温で徐々に固化するか又は高粘度液体で粘度が高いなど、取扱いにくいものであった。更に、それらのガラス転移温度が十分に低くないため、得られる樹脂の柔軟性や低温特性も満足できるものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記のような従来技術が有する問題を解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供することを課題とする。即ち、本発明は、低粘度で (取扱いが容易で)、かつガラス転移温度の低い (柔軟性や低温特性を満足できる樹脂が得られる) 液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供することを課題とする。

【0007】

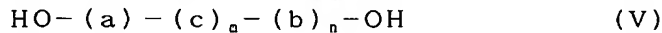
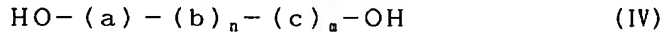
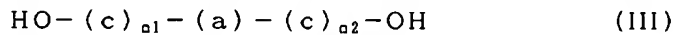
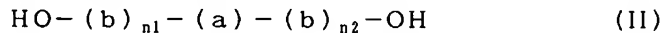
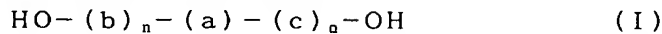
【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、下記構造単位 (a) と下記構造単位 (b) 及び/又は (c) とを含んでなるポリエーテルジオール (但し、構造単位 (b) の平均モル数 (n) 及び構造単位 (c) の平均モル数 (m) が、構造単位 (a) 1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。) と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールによって達成される。

【0008】 (a) $-(CH_2)_6O-$

(b) $-(CH_2)_2O-$ (c) $-CH_2CH(CH_3)O-$

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の液状ポリカーボネートジオールは、前記構造単位(a)と前記構造単位(b)及び/又は(c)とを含んでなるポリエーテルジオール(但し、n、mが、それぞれ、構造単位(a)1モルに対する、構造単位(b)、(c)の平均モル数を表し、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n+m \leq 5$ を同時に満たす数値である。)と、カーボネート化合物を反応させて得られるものである。なお、本発明で「液状」とは常温



(式中、a、b、c、n、mは前記と同様で、 $n1$ 、 $n2$ 、 $m1$ 、 $m2$ は、 $n=n1+n2$ 、 $m=m1+m2$ を満たす数値である。)

【0012】このようなポリエーテルジオールは公知の方法(例えば、1,6-ヘキサジオールにエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加反応させる方法など)により製造できるが、市販品を使用することもできる。この製造方法としては、例えば、特開平10-36499号公報や特開平10-204171号公報などに記載の方法が挙げられる。即ち、本発明で使用されるポリエーテルジオールは、例えば、1,6-ヘキサジオールと塩基性アルカリ金属化合物触媒(アルカリ金属水酸化物等)を入れた反応器に、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを連続的に送入しながら、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ ($49 \sim 490 \text{ kPa}$)で、所定の(n、mに対応する)分子量が得られるまで反応させ、次いで、中和、脱水、乾燥、濾過などの後処理を行って製造することができる。この後処理は、場合により、水洗、乾燥のみでもよく、また、触媒除去のために吸着や蒸留を組合わせて行っても差し支えない。

【0013】また、本発明で使用されるポリエーテルジオールは、1,6-ヘキサジオールの一部(50モル%以下)が単独又は複数の他のジオールで置換されていてもよい。このようなジオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジ

で流動性を有する状態をいう。

【0010】本発明で使用されるポリエーテルジオールとしては、例えば、構造単位(a)と構造単位(b)又は(c)とを含んでなるものとして、一般式(I)～(VII)で表されるものなどが挙げられる。また、構造単位(a)と構造単位(b)及び(c)とを含んでなるものとして、これら一般式において構造単位(b)又は(c)の部分に、構造単位(b)及び(c)を含むものなどが挙げられる。

【0011】

オールが挙げられる。

【0014】本発明で使用されるポリエーテルジオールの数平均分子量は150～450、更には170～410であることが好ましい。また、本発明で使用されるポリエーテルジオールの中では、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる(構造単位(c)を含有しない； $m=0$ 、 $1 < n \leq 5$ である)ポリエーテルジオール(例えば、前記一般式(II)又は(VI)で表されるもの)が更に好ましい。即ち、本発明で使用されるポリエーテルジオールとしては、構造単位(a)と構造単位(b)とを含んでなる(構造単位(c)を含有しない； $m=0$ 、 $1 < n \leq 5$ である)ポリエーテルジオール(例えば、前記一般式(II)又は(VI)で表されるもの)で、数平均分子量が150～450、更には170～410であるものが特に好ましい。

【0015】本発明で使用されるカーボネート化合物としては、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネート、アルキルアリールカーボネートなどの脂肪族又は芳香族のカーボネート(炭酸エステル)が挙げられる。具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0016】ポリエーテルジオールとカーボネート化合物の反応は、ポリカーボネートジオールを製造する公知の方法に従って行うことができる。即ち、前記のポリエーテルジオールとカーボネート化合物を、エステル交換触媒の存在下、副生する脂肪族又は芳香族アルコールを連続的に系外に抜き出しながらエステル交換反応させることにより、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールを製造することができる。

【0017】このとき、ポリエーテルジオールの使用量は、目的物を生成させることができるなら特に制限されないが、得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール分子主鎖の両末端が実質的に水酸基となるように、カーボネート化合物に対して0.8～3.0倍モル、更には0.85～2.0倍モル、特に0.9～1.5倍モルであることが好ましい。なお、カーボネート化合物は単独又は複数で使用できる。また、エステル交換触媒の使用量は、ポリエーテルジオールに対して重量基準で1～5000ppm、更には10～1000ppmであることが好ましい。

【0018】前記エステル交換反応の条件は、目的物を生成させることができるなら特に制限されないが、目的物を効率よく生成させることができるように、常圧下に110～200℃で1～24時間程度、次いで減圧下に110～240℃（特に140～240℃）で0.1～20時間程度反応させ、更に同温度で徐々に真空度を高めながら最終的に20mmHg以下となる減圧下で0.1～20時間程度反応させることが好ましい。また、副生アルコールを抜き出すためには、反応器に蒸留塔を設けることが好ましく、更に不活性ガス（窒素、ヘリウム、アルゴン等）流通下で反応させてもよい。

【0019】なお、エステル交換触媒は前記エステル交換反応を触媒する化合物であれば特に制限されない。例えば、四塩化チタン、テトラアルコキシチタン（テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）などのチタン化合物や、金属スズ、水酸化スズ、塩化スズ、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス（エチルヘキサノエート）などのスズ化合物が好ましく挙げられる。これらの中では、テトラアルコキシチタン（テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス（エチルヘキサノエート）が好ましいが、中でもテトラアルコキシチタン（テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）が特に好ましい。

【0020】本発明の液状ポリカーボネートジオールは、数平均分子量が500～5000、更には500～3000程度であるものが好ましい。このため、反応生成物の水酸基価（分子量）が目標範囲から外れる場合、即ち、分子量が小さい場合は減圧下で更にポリエーテルジオールを留出させながら反応させ、分子量が大きい場合はポリエーテルジオールを添加して更にエステル交換反応させるなど、公知の方法によって分子量を調整することが好ましい。また、必要であれば、分子量調整後、液状ポリエーテルカーボネートジオール中に残存するエステル交換触媒をリン系化合物（リン酸、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等）で不活性化しておくことが好ましい。

【0021】以上のようにして、本発明の液状ポリエー

テルカーボネートジオールを得ることができる。このような本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールの数平均分子量は500～5000、更には500～3000であることが好ましい。また、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールの中では、構造単位（a）と構造単位（b）とを含んでなる（構造単位（c）を含有しない； $m=0$ 、 $1<n\leq 5$ である）ポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールが好ましい。即ち、本発明では、構造単位（a）と構造単位（b）とを含んでなる（構造単位（c）を含有しない； $m=0$ 、 $1<n\leq 5$ である）ポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールで、数平均分子量が500～5000、更には500～3000であるものが特に好ましい。なお、ポリエーテルジオールには、前記のように好適な数平均分子量のものがそれぞれ使用される。

【0022】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、ポリエーテルジオール及び液状ポリエーテルカーボネートジオールの物性は下記の方法によって測定した。

【0023】1. 水酸基価（OH価（mg KOH/g））：JIS-K-1557に準拠して分析し、次式により算出した。但し、式中、Sは試料採取量（g）、Aは試料の滴定に要した0.5N水酸化ナトリウム溶液の量（ml）、Bは空試験に要した0.5N水酸化ナトリウム溶液の量（ml）、fは0.5N水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

$$\text{OH価 (mg KOH/g)} = 28.05 (B-A) f / S$$

【0024】2. 数平均分子量（ M_n ）：次式により算出した。

$$M_n = 112200 / \text{OH価}$$

【0025】3. 平均付加モル数（ n 、 m ）：次式により、エチレンオキシドの平均付加モル数 n 及びプロピレンオキシドの平均付加モル数 m を算出した。但し、式中、 M_n は数平均分子量を表す。

$$M_n = 44n + 58m + 118$$

【0026】4. 酸価（mg KOH/g）：次式により算出した。但し、式中、 S' は試料採取量（g）、Cは試料の滴定に要した0.1N水酸化ナトリウム溶液の量（ml）、Dは空試験に要した0.1N水酸化ナトリウム溶液の量（ml）、 f' は0.1N水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = 5.61 (C-D) f' / S'$$

【0027】5. ガラス転移温度（ T_g （℃））：示差走査熱量計（島津製作所製；DSC-50）を用いて、窒素ガス雰囲気中、昇温速度10℃/分の条件で測定し

た。6. 粘度 (Pa・sec) : E型回転粘度計 (東京計器製) を用いて 75℃ で測定した。

【0028】実施例1

〔ポリエテルジオールの製造〕ポリエテルジオール (ライオン (株) 製; 1, 6-ヘキサジオール1 モルに対して平均 2. 03モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を 3. 5~2. 0mmHg の減圧下で蒸留して、148~195℃ の留出分をポリエテルジオール (I) として得た。ポリエテルジオール (I) の物性を表1に示す。

【0029】〔液状ポリエテルカーボネートジオールの製造〕攪拌機、温度計、蒸留塔 (分留管、還流ヘッド、コンデンサーを塔頂部に備える) を設置した内容積 1 L (リットル) のガラス製反応器に、前記ポリエテルジオール (I) 2. 30モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 2. 06モル、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン (触媒) 0. 507ミリモルを仕込み、還流下、170℃ で2時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6. 5時間かけて 190℃ まで徐々に昇温し、その後、温度を 190℃ に保ったまま、100mmHg で3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、5. 2~0. 7mmHg で9時間かけてポリエテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価 49. 8mg KOH/g の液状ポリエテルカーボネートジオールを得た。

【0030】このポリエテルカーボネートジオールにポリエテルジオール (I) 0. 024モルを加え、200mmHg、185℃ で2時間攪拌して分子量調整した。得られた液状ポリエテルカーボネートジオールは、更に、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを加え、100mmHg、130℃ で2時間攪拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエテルカーボネートジオール (A) の物性を表2に示す。

【0031】実施例2

〔ポリエテルジオールの製造〕ポリエテルジオール (ライオン (株) 製; 1, 6-ヘキサジオール1 モルに対して平均 2. 07モルのアロピレンオキシドを付加させたもの) を 5. 0~0. 5mmHg の減圧下で蒸留して、170~175℃ の留出分をポリエテルジオール (IV) として得た。ポリエテルジオール (IV) の物性を表1に示す。

【0032】〔液状ポリエテルカーボネートジオールの製造〕実施例1と同様の反応器に、前記ポリエテルジオール (IV) 2. 00モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 2. 06モル、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン (触媒) 0. 259ミリモルを仕込み、還流下、160℃ で3時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、13時間かけて 190℃ まで徐々に昇温し (途中10時間

の時点で触媒 0. 259ミリモルを追加し)、その後、温度を 190℃ に保ったまま、100mmHg で3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、4. 4~3. 7mmHg で11時間かけてポリエテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価 56. 6mg KOH/g の液状ポリエテルカーボネートジオールを得た。

【0033】得られた液状ポリエテルカーボネートジオールは、実施例1と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエテルカーボネートジオール (B) の物性を表2に示す。

【0034】比較例1

〔液状ポリエテルカーボネートジオールの製造〕実施例1と同様の内容積 2 L のガラス製反応器に、ジエチレングリコール 0. 85モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 0. 81モル、及びジエチレングリコールに対して 100ppm (重量基準) のテトラ-*n*-ブトキシチタン (触媒) を仕込み、還流下、130℃ で3時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、5時間かけて 190℃ まで徐々に昇温し、その後、温度を 190℃ に保ったまま、20mmHg で2時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。なお、20mmHg までは4時間かけて減圧した。

【0035】得られた液状ポリエテルカーボネートジオールは、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを加え、110℃ で2時間攪拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエテルカーボネートジオール (C) の物性を表2に示す。

【0036】比較例2

〔液状ポリエテルカーボネートジオールの製造〕ジエチレングリコールをトリエチレングリコール 0. 85モルに代えたほかは、比較例1と同様にして液状ポリエテルカーボネートジオールを得た。最終的に得られた液状ポリエテルカーボネートジオール (D) の物性を表2に示す。

【0037】実施例3

〔ポリエテルジオールの製造〕ポリエテルジオール (ライオン (株) 製; 1, 6-ヘキサジオール1 モルに対して平均 1. 04モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を 4. 0~0. 5mmHg の減圧下で蒸留して、150~185℃ の留出分をポリエテルジオール (II) として得た。ポリエテルジオール (II) の物性を表1に示す。

【0038】〔液状ポリエテルカーボネートジオールの製造〕実施例1と同様の反応器に、前記ポリエテルジオール (II) 2. 30モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 2. 51モル、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン (触媒) 0. 232ミリモルを仕込み、還流下、160℃ で2時間保持した。次いで、メタノ-

ルとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6.5時間かけて190℃まで徐々に昇温し、その後、温度を190℃に保ったまま、300mmHgで0.5時間、更に100mmHgで3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、1.9～0.2mmHgで4.5時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸価47.2mgKOH/gの液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

【0039】このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール(II)0.023モルを加えて、実施例1と同様に分子量調整した。得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、更に、実施例1と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール(E)の物性を表2に示す。

【0040】実施例4

〔ポリエーテルジオールの製造〕ポリエーテルジオール(ライオン(株)製;1,6-ヘキサジオール1モルに対して平均3.02モルのエチレンオキシドを付加させたもの)を5.0～0.2mmHgの減圧下で蒸留して、155～196℃の留出分をポリエーテルジオール

(III)として得た。ポリエーテルジオール(III)の物性を表1に示す。

【0041】〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕実施例1と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール(III)1.40モル、ジメチルカーボネート(宇部興産(株)製)1.47モル、及びテトラ-n-ブトキシチタン(触媒)0.182ミリモルを仕込み、還流下、160℃で2時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6.5時間かけて190℃まで徐々に昇温し、その後、温度を190℃に保ったまま、300mmHgで0.5時間、更に100mmHgで4時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、1.3～0.2mmHgで4時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

【0042】得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、実施例1と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール(F)の物性を表2に示す。

【0043】

【表1】

	ポリエーテルジオール					
	記号	構造単位	n, m	Mn	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)
実施例1	I	(a)、(b)	(n) 1.575	188	598	0.033
実施例2	IV	(a)、(c)	(m) 1.756	220	510	0.158
実施例4	II	(a)、(b)	(n) 1.232	172	652	0.007
実施例5	III	(a)、(b)	(n) 2.328	220	510	0.036
比較例1	DEG	(b)	—	106	1058	
比較例2	TEG	(b)	—	150	748	

注)EO:エチレンオキシド、PO:プロピレンオキシド

構造単位: (a) $-(CH_2)_6O-$ 、(b) $-(CH_2)_2O-$ 、(c) $-CH_2CH(CH_3)O-$

n: 構造単位(a)1モルに対する構造単位(b)の平均モル数

m: 構造単位(a)1モルに対する構造単位(c)の平均モル数

DEG: $HO[(CH_2)_2O]_2H$

TEG: $HO[(CH_2)_3O]_3H$

【0044】

【表2】

	ポリエーテル ジオール	ポリエーテルカーボネートジオール					
		記号	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	Mn	T _g (℃)	粘度 (Pa·sec)
実施例1	I	A	55.2	0.089	2034	-58.1	0.620
実施例2	IV	B	55.5	0.132	2021	-56.0	0.404
実施例3	II	E	56.4	0.062	1991	-60.1	0.906
実施例4	III	F	56.9	0.091	1971	-61.5	0.476
比較例1	DEG	C	49.7	0.020	2257	-33.0	2.250
比較例2	TEG	D	54.1	0.026	2073	-44.4	0.994

【0045】以上の実施例及び比較例に見られるように、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、同一分子量で比較した場合、従来のものに比べて粘

度及びガラス転移温度が明らかに低い。

【0046】

【発明の効果】本発明により、従来技術が有する問題を

解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオール、即ち、低粘度で（取扱いが容易で）、かつガラス転移温度の低い（柔軟性や低温特性を満足できる樹脂が得られる）液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供できる。このため、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、低粘度であることより、樹脂原料や高分子改質剤として有用であり、更に、注型、RIM（反応射出成形）、RTM（レジトランスファー成形）、エマ

ルジョンなどに用いられる（中でも、ポリウレタンの注型、RIMエラストマー、エマルジョン水系塗料などに適している）。そして、ガラス転移温度が低いことより、低温特性に優れた樹脂の製造や、優れた可塑性効果を有する高分子可塑剤としての使用が可能となる。また、繊維強化材への含浸に優れるため、フィラメントワインディング、引抜成形、プリプレグ積層成形等の複合材料分野にも好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 金子 孝芳
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB01 AC03 AD01 AE15
AE17 AE18 BF23 BF27 HA05
HC03 HC04A HC05A JE182
JF321 JF371